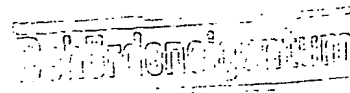




DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 34 40 351.5
㉔ Anmeldetag: 5. 11. 84
㉕ Offenlegungstag: 20. 6. 85



DE 3440351 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
12.12.83 AT A 4319/83

⑦1 Anmelder:
Voest-Alpine AG, Linz, AT

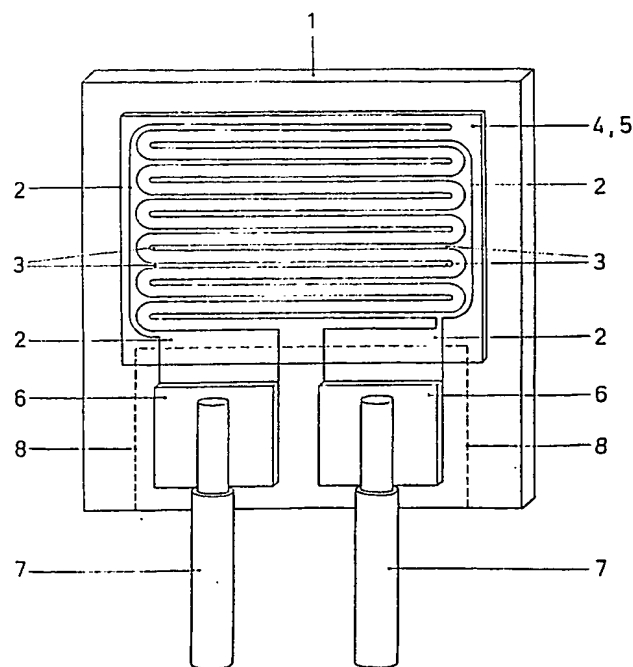
⑦4 Vertreter:
Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys.
Dr.; Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Huber, B.,
Dipl.-Chem.; Liska, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Prechtel,
J., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦2 Erfinder:
Chabicovsky, Rupert, Dr., St. Pölten, AT

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Feuchtigkeitssensor und Verfahren zu dessen Herstellung

Ein Feuchtigkeitssensor weist auf einem isolierenden Träger (1) Elektroden (3) und eine von diesen kontaktierte Quarzschicht (4) auf, deren ohmscher Widerstand in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit veränderlich ist. In die Quarzschicht (4) sind metallische oder halbleitende Zusatzstoffe eingebaut. Die Herstellung des Feuchtigkeitssensors kann in der Weise erfolgen, daß auf dem isolierenden Träger (1) ein Kammelektrodensystem (2, 3) aus einer NiCr-Legierung (80/20) angeordnet, weiterhin auf den Träger (1) eine elektrisch nicht zusammenhängende Beschichtung (5) aus einer NiCr-Legierung (80/20) und schließlich die Quarzschicht (4) durch Aufstäuben aufgebracht wird.



DE 3440351 A1

05.11.04

3440351

VOEST-ALPINE Aktiengesellschaft
Linz (Österreich)

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Feuchtigkeitssensor mit einer auf einem Träger aufgetragenen Quarzschicht, deren ohmscher Widerstand in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit veränderlich ist, und mit der Quarzschicht verbundenen Elektroden, dadurch gekennzeichnet, daß die Quarzschicht (4) auf einem isolierenden Träger (1) aufgebracht ist und daß in die Quarzschicht (4) metallische oder halbleitende Zusatzstoffe eingebaut sind.

2. Feuchtigkeitssensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Quarzschicht (4) eingebauten Zusatzstoffe vom Material der Elektroden (3) gebildet sind, welche aus einer NiCr-Legierung (80/20) bestehen und in an sich bekannter Weise als Kammelektroden ausgebildet sind.

3. Feuchtigkeitssensor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Quarzschicht (4) mit voneinander räumlich getrennten Partikeln (5) aus NiCr (80/20) dotiert ist.

4. Feuchtigkeitssensor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die NiCr-Dotierung an der Grenzfläche zwischen der Quarzschicht (4) und dem isolierenden Träger (1) angeordnet ist.

5. Verfahren zur Herstellung eines Feuchtigkeitssensors nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Quarzschicht durch Aufstäuben, insbesondere durch ein reaktives Magnetron-Sputterverfahren unter Verwendung eines Gemisches von Ar, N₂ und O₂, auf einen isolierenden Träger, vorzugsweise auf einen isolierenden Träger mit einem darauf angeordneten Kammelektrodensystem aus einer NiCr-Legierung (80/20), aufgebracht wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß auf den isolierenden Träger vor dem Aufbringen der Quarzschicht eine elektrisch nicht zusammenhängende Beschichtung aus einer NiCr-Legierung (80/20), insbesondere durch ein Sputterverfahren, aufgebracht wird.

05-2-104

3440351

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Feuchtigkeitssensor nach dem Aufbringen der letzten Schicht einer thermischen Behandlung an Luft, vorzugsweise bei 300-350°C, während 3 Stunden unterzogen wird.

PATENTANWÄLT

DIPL.-ING. H. WEICKMANN, DIPL.-PHYS. DR. K. FINCKE
DIPL.-ING. F. A. WEICKMANN, DIPL.-CHEM. B. HUBER
DR.-ING. H. LISKA, DIPL.-PHYS. DR. J. PRECHTEL

3

3440351

5. Nov. 1984

8000 MÜNCHEN 86

POSTFACH 860 820

MOHLSTRASSE 22

TELEFON (0 89) 98 03 52

TELEX 5 22 621

TELEGRAMM PATENTWEICKMANN MÜNCHEN

VOEST-ALPINE Aktiengesellschaft

Muldenstraße 5

A-4020 Linz

Feuchtigkeitssensor und Verfahren zu dessen Her-
stellung

Feuchtigkeitssensor und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft einen Feuchtigkeitssensor mit einer auf einem Träger aufgebracht Quarzschicht, deren ohmscher Widerstand in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit veränderlich ist, und mit der Quarzschicht verbundenen Elektroden, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Feuchtigkeitssensors.

Feuchtigkeitssensoren mit Metall- oder Halbleiteroxiden als feuchtigkeitsempfindliches Material sind in verschiedenen Ausführungsformen bekannt und auch im industriellen Einsatz. Die genannten Materialien kommen hauptsächlich in der Form von Sinterkörpern (Keramik), Folien, gebrannten Dickschichtpasten und chemisch abgeschiedenen Belägen zur Anwendung. Feuchtigkeitssensoren in diesen Ausführungsformen haben meist eine hohe Empfindlichkeit (große Widerstandsänderung), aber eine unzureichende Stabilität und große Ansprechzeiten. Das feuchtigkeitsaufnehmende Volumen dieser Sensoren ist verhältnismäßig groß, woraus das träge Verhalten abzuleiten ist.

Feuchtigkeitssensoren mit kleinem Oxidvolumen (Dünnschicht-Sensoren) können mit dem Verfahren der anodischen Oxidation oder aber mit Vakuumverfahren (Aufdampfen, Aufputtern) hergestellt werden. Weit verbreitet sind z.B. Feuchtigkeitssensoren mit Aluminiumoxidschichten (z.B. DE-PS 16 98 096 und US-PS 3 523 244). In das poröse Aluminiumoxid dringt Feuchtigkeit ein, wobei sich die Dielektrizitätszahl und der spezifische Widerstand in Abhängigkeit von der aufgenommenen Feuchtigkeit ändern. Diese Sensoren erfüllen aber nicht alle Anforderungen an die Langzeitstabilität und Korrosionsbeständigkeit. Bezüglich der Korrosionsbeständigkeit ist z.B. Tantalexid ein günstigeres Material. Dünnschicht-Feuchtigkeitssensoren aus diesem Material sind z.B. in der DE-OS 27 28 092 und in der DE-OS 30 24 297 beschrieben.

Aus der DE-OS 29 27 634 ist ein Feuchtigkeitssensor bekannt, bei dem auf einem isolierenden Substrat ein feuchtigkeitsempfindlicher Film angebracht ist, der ein überwiegend Zirkonium enthaltendes anorganisches Polymeres und ein mit dem überwiegend Zirkonium enthaltenden anorganischen Polymeren verträgliches organisches Polymeres umfaßt. Als den Widerstand steuernder Bestandteil wird ein isolierendes Pulver verwendet, welches Siliziumdioxid sein kann.

Günstige chemische Eigenschaften haben auch Feuchtigkeitssensoren mit Siliziumdioxidschichten, welche z.B. in der US-PS 3 453 143 und in der GB-PS 1 593 894 beschrieben sind, wobei zur Erzielung einer hohen Empfindlichkeit eine poröse Siliziumdioxidschicht erforderlich ist. Nach der GB-PS 1 593 894 ist auf einem Siliziumsubstrat mit glatter Oberfläche eine Schicht aus nicht-porösem Siliziumdioxid ausgebildet, welche eine Schicht aus porösem Siliziumdioxid umgibt. Ein wesentlicher Oberflächenbereich dieser letzteren Schicht ist mit einer wasserdampfdurchlässigen Elektrode bedeckt, wobei das Siliziumsubstrat die Gegenelektrode bildet. Abgesehen von der umständlicheren Herstellung poröser Siliziumdioxidschichten läßt auch die zeitliche Stabilität der physikalischen Kennwerte von Feuchtigkeitssensoren mit porösen Siliziumdioxidschichten zu wünschen übrig.

Da im allgemeinen aufgedampfte oder aufgesputterte Oxidschichten aus chemisch günstigen Materialien nicht sehr porös und daher nur wenig feuchtigkeitsempfindlich sind, muß eine künstliche Erhöhung der Porosität während oder nach der Schichtherstellung vorgenommen werden. Nach der GB-PS 1 593 894 erfolgt die Bildung der porösen Siliziumdioxidschicht durch Anwendung von Borsäure. Ein geeignetes Verfahren für Tantaloxid-Feuchtigkeitssensoren ist z.B. in der DE-OS 30 24 297 beschrieben. Hierbei wird während der Schichtherstellung die gewünschte Porosität durch Verwendung des Oxids einer besonderen Modifikation des Tantals erreicht. Ein Verfahren, mit dem die Porosität einer Oxidschicht nach der Schichtherstellung erhöht werden kann, ist in der DE-AS 29 38 434 beschrieben. Dort wird vorgeschlagen, durch Implantation von Ionen in die Oxidschicht Strukturschäden und damit die gewünschte Feuchtigkeitsempfindlichkeit zu erzeugen. Dieses Verfahren kann gemäß der oben zitierten Druckschrift z.B. für

Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Tantaloxid und andere isolierende Materialien verwendet werden, wobei jedoch eine aufwendige Ionenimplantationsanlage notwendig ist.

Die Erfindung zielt darauf ab, einen einfacher herstellbaren Feuchtigkeitssensor mit guter Empfindlichkeit und Langzeitstabilität zu schaffen. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht die Erfindung bei einem Feuchtigkeitssensor der eingangs angegebenen Art im wesentlichen darin, daß die Quarzschicht auf einem isolierten Träger angebracht ist und daß in die Quarzschicht metallische oder halbleitende Zusatzstoffe eingebaut sind. Die auf einem isolierten Träger aufgebrachte Quarzschicht kann sehr dünn sein, wodurch sich eine kurze Ansprechzeit ergibt. Die erwünschte hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit wird nicht durch künstliche Erhöhung der Porosität der Oxidschicht, sondern durch Einbau von metallischen oder halbleitenden Zusatzstoffen in die Oxidschicht erzielt. Auf diese Weise ist es möglich, z.B. Quarz für Dünnschicht-Feuchtigkeitssensoren mit guter Empfindlichkeit zu verwenden. Zur Herstellung dieser Sensoren sind außer den üblichen Einrichtungen für die Dünnschichttechnologie keine weiteren teuren Anlagen notwendig. Nicht-poröser Quarz (SiO_2) erfüllt die Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit und Langzeitstabilität und ist mechanisch robust.

Die oben erwähnten Zusatzstoffe, vorzugsweise 80 % Nickel und 20 % Chrom, werden in die Grenzzone zwischen dem Substrat und der Quarzschicht in sehr geringer Menge eingebracht. Die Feuchtigkeit steuert den elektronischen Leitungsmechanismus in dieser aus NiCr und Quarz zusammengesetzten Grenzzone. Unterlegt man die Quarzschicht mit einem Kammelektrodensystem, so kann man den von der Feuchtigkeit abhängigen elektrischen Widerstand zwischen den Elektrodenanschlüssen meßtechnisch auswerten. Da die Feuchtigkeit nur die dünne Quarzschicht mit einer bevorzugten Stärke von 0,1 bis 0,2 μm durchqueren muß und auch nur eine geringe Feuchtigkeitssaufnahme notwendig ist, beträgt die Ansprechzeit nur wenige Millisekunden. Im Vergleich dazu haben die meisten bekannten Feuchtigkeitssensoren Ansprechzeiten im Bereich von Sekunden bis Minuten.

In der Zeichnung ist die Erfindung an Hand eines Ausführungsbeispiels schematisch veranschaulicht. Fig. 1 zeigt

einen erfindungsgemäßen Feuchtigkeitssensor in axonometrischer Darstellung und Fig. 2 zeigt den Schichtenaufbau des Feuchtigkeitssensors nicht maßstäblich im Schnitt.

Der Feuchtigkeitssensor besteht im wesentlichen aus einem mit dünnen Schichten belegten isolierenden Träger (Substrat) 1. Das im gezeigten Beispiel verwendete Glassubstrat muß alkalifrei sein (z.B. Corning Glas 7059) und die für die Dünnschichttechnik übliche Oberflächenqualität haben. In dem konkreten Ausführungsbeispiel wurden die Sensorabmessungen mit etwa $2,8 \times 3,2 \times 0,5 \text{ mm}^3$ gewählt.

Auf dem Substrat 1 befindet sich ein Elektrodensystem in Form von zwei ineinandergreifenden Kämmen, bestehend aus den eigentlichen Elektroden 3 und den Zuleitungen 2. Die Elektroden bestehen ebenso wie die Zuleitungen aus NiCr-Schichten (80% Nickel, 20 % Chrom) mit einer Dicke von etwa $0,04 \mu\text{m}$. Die Formgebung des Elektrodensystems 2, 3 erfolgt mit den bekannten Methoden der Fotolithographie, wie sie allgemein bei der Herstellung von mikroelektronischen Bauelementen üblich sind. Der Elektrodenzwischenraum beträgt etwa $40 \mu\text{m}$, die Elektrodenlänge etwa 2 mm. Das gesamte Elektrodensystem einschließlich der Zwischenräume belegt eine Fläche von etwa $3,5 \text{ mm}^2$.

Die Zuleitungen 2 der beiden Elektrodenkämmen führen zu zwei Kontaktflächen 6, welche technologisch so gestaltet sind, daß dort die dauerhafte Befestigung von Anschlußelementen möglich ist. Hiefür sind geeignete Mehrfachsichten bereits bekannt und bestehen z.B. aus der Materialfolge NiCr - Ti - Pd - Au.

Die gesamte Kammfläche des Elektrodensystems ist mit einer extrem dünnen NiCr-Schicht 5, bestehend aus 80 % Nickel und 20 % Chrom, bedeckt. Diese Schicht ist nicht zusammenhängend, sondern auf einzelne kleine Bereiche (Inseln) beschränkt. Sie besitzt selbst keine wesentliche Leitfähigkeit und beeinflußt daher den sehr hohen elektrischen Widerstand zwischen den beiden Elektrodenkämmen alleine noch nicht. Auf die selbe Kammfläche ist noch zusätzlich eine unter besonderen Bedingungen hergestellte Quarzschicht 4 aufgebracht. Die Dicke dieser Schicht beträgt 0,1 bis $0,2 \mu\text{m}$. Zusammen mit der NiCr-Schicht 5 ermöglicht diese Quarzschicht die Abbildung der Umgebungsfeuchtigkeit in einen elektrischen Widerstand. Die elektronischen Leitungsvorgänge an

den zahlreichen NiCr-Quarz-Übergängen in der Grenzzone zwischen dem Substrat und der Quarzschicht werden durch die eingedrungene Feuchtigkeit beeinflusst. Bei zunehmender relativer Feuchte sinkt der elektrische Widerstand.

Zur Stabilisierung des Meßeffektes muß der Sensor nach der Herstellung aller Schichten einer thermischen Nachbehandlung an Luft bei einer Temperatur von 315° C während 3 Stunden unterzogen werden.

Der elektrische Anschluß erfolgt z.B. durch Anlöten von Drähten 7 an die vorbereiteten Kontaktflächen 6. Auf den in Fig. 1 strichliert umgrenzten Anschlußbereich 8 ist ein elektrisch isolierender Kunststoff aufgetragen. Dieser bildet einen Schutz gegen störende Kriechströme an der Glasoberfläche. Gleichzeitig wirkt dieser relativ dick ausgeführte Auftrag als mechanische Zugentlastung für die Anschlüsse.

Der erfindungsgemäße Feuchtigkeitssensor wird mit Methoden der Dünnschichttechnologie hergestellt. Diese Technologie eignet sich auch sehr gut zur Massenfertigung, indem man auf einem größeren Glassubstrat (z.B. 50 x 50 mm²) viele gleiche Sensoren gemeinsam herstellt. Die Trennung in Einzelsensoren erfolgt nach Abschluß aller Lithographie- und Beschichtungsprozesse z.B. durch Ritzen und Brechen des Glases.

Das Herstellungsverfahren beginnt mit der Substratreinigung, wobei der vom Glashersteller empfohlene Reinigungsprozeß angewendet wird. Anschließend ist eine Fotolackmaske für die Elektrodenstruktur 2, 3 in bekannter Weise aufzubringen. Auf diese Maske wird eine etwa 0,04 µm dicke NiCr-Schicht (80 % Nickel, 20 % Chrom) in bekannter Weise aufgesputtert und danach der Fotolack wieder entfernt. Die Herstellung dieser NiCr-Schicht ist unkritisch und bedarf deshalb keiner genaueren Erläuterung.

Im nachfolgenden Verfahrensschritt werden die Kontaktschichten 6, bestehend aus der bereits bekannten Schichtenfolge NiCr - Ti - Pd - Au, aufgedampft. Die Formgebung dieser Schichten kann aus Gründen der Kostensenkung mit einer einfachen mechanischen Maske, bestehend aus einem dünnen Molybdänblech mit entsprechenden Öffnungen, erfolgen.

Für die weiteren Beschichtungen ist wieder die Aufbringung einer Fotolackmaske notwendig. Auf diese Maske wird zuerst die

sehr dünne NiCr-Schicht 5, bestehend aus 80 % Nickel und 20 % Chrom, mit dem bekannten Hochfrequenz-Sputterverfahren (ohne Targetmagnete) aufgesputtert. Durch geeignete Wahl der Verfahrensparameter muß die besondere Anforderung erfüllt werden, daß diese Schicht aus nichtzusammenhängenden, sehr kleinen NiCr-Inseln besteht und keine wesentliche elektrische Leitfähigkeit besitzt. Die Sputterleistung wird so gewählt, daß sich eine derartige Schicht innerhalb von etwa 10 bis 20 Sekunden bildet. Die übrigen Sputterbedingungen sind identisch mit jenen, wie sie für die Herstellung der Quarzschicht 4 anschließend beschrieben werden.

Die Quarzschicht 4 wird unmittelbar nach der NiCr-Schicht 5 ohne Zwischenunterbrechung des Vakuums mit dem Hochfrequenz-Magnetron-Sputterverfahren aufgebracht. Die bei diesem Verfahren vor dem Sputtertarget wirksamen Magnetfelder bewirken eine thermische Entlastung der Substrate und verhindern damit eine Beschädigung des Fotolacks. Der Sputtervorgang wird bei einem Gasdruck von $1,3 \times 10^{-2}$ mbar durchgeführt, wobei dem Sputtergas Argon kleine Mengen Stickstoff und Sauerstoff mit einem Gesamtpartialdruck von 5×10^{-5} mbar zugesetzt werden. Ein günstiges Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff ist etwa 4 : 1. Der Restgasdruck in der Sputteranlage muß kleiner als $1,3 \times 10^{-6}$ mbar sein.

Die Sputterleistung wird so eingestellt, daß die erforderliche Schichtdicke von 0,1 bis 0,2 μm in etwa 10 bis 20 Minuten entsteht. Dem Substratteller wird durch kapazitive Teilung der Hochfrequenzleistung eine solche Teilleistung zugeführt, daß sich im Plasma ein Gleichspannungspegel von -20 Volt am Substratteller einstellt. Die Glassubstrate sind auf dem wassergekühlten Substratteller so montiert, daß die aufgesputterten Schichten keine direkte elektrische Verbindung zum metallischen Substratteller bilden können.

Nach der Fertigstellung der Quarzschicht 4 wird die Fotolackmaske entfernt und eine thermische Nachbehandlung an Luft bei einer Temperatur von 315°C während 3 Stunden durchgeführt.

Den Abschluß des Verfahrens bildet das Anbringen von Anschlußelementen 7 an die Kontaktflächen 6. Dies kann mit bekannten Methoden, wie z.B. Löten, Mikroschweißen usw. erfolgen.

05-104
10

3440351

Als Anschlußelement kommen z.B. Drähte oder Bänder aus sauerstoffarmem Kupfer oder industriell vorgefertigte Kontakte in Betracht.

Nach der Kontaktierung wird der Anschlußbereich 8 des Sensors mit einem nichtleitenden, feuchtigkeitsundurchlässigen, mechanisch belastbaren Kunststoffbelag überdeckt.

11
- Leerseite -

Nummer: 34 40 351
 Int. Cl.³: G 01 F 1/12
 Anmeldetag: 5. November 1984
 Offenlegungstag: 20. Juni 1985

5. Nov. 19

3440351

-13-

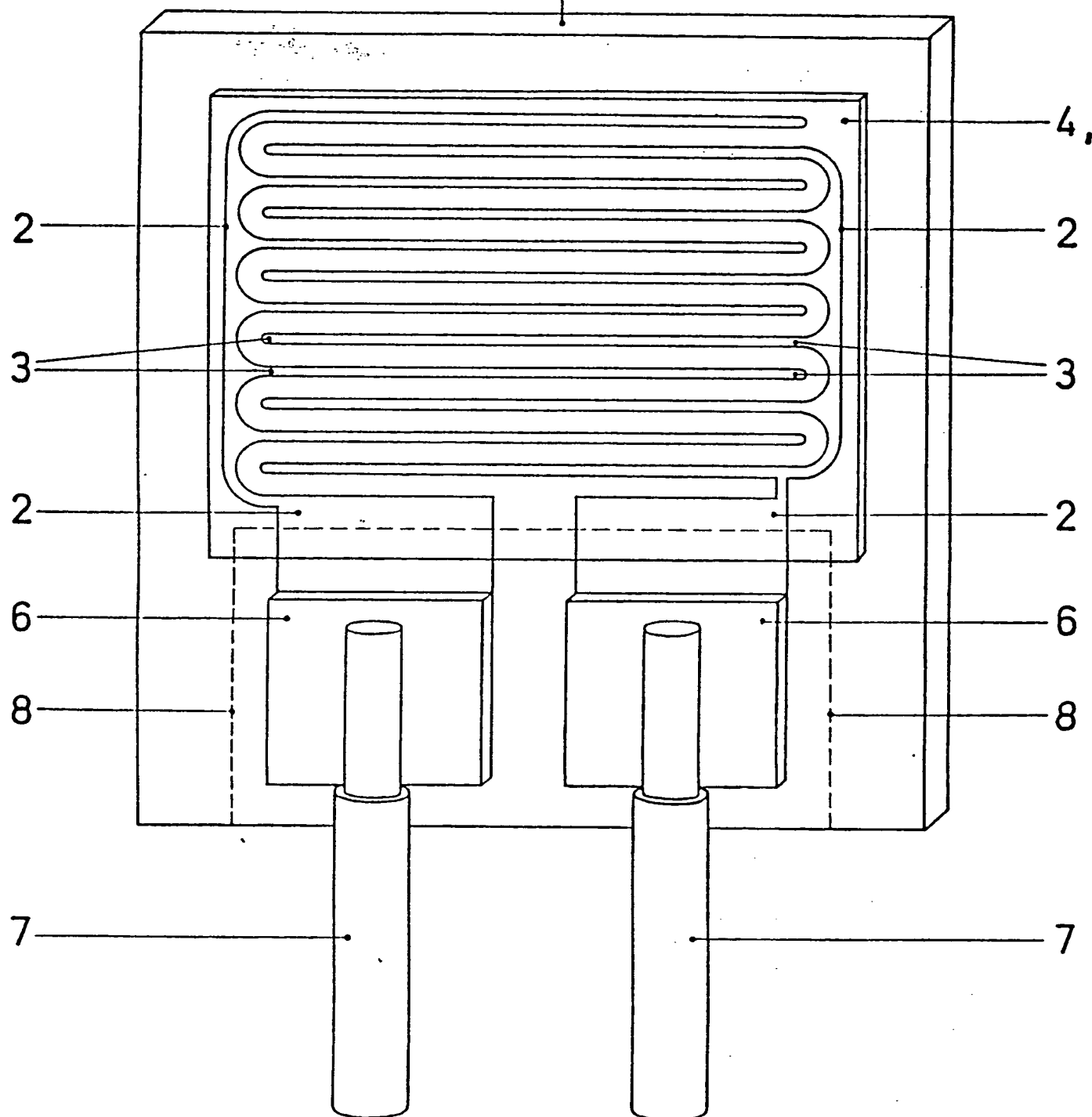


FIG. 1

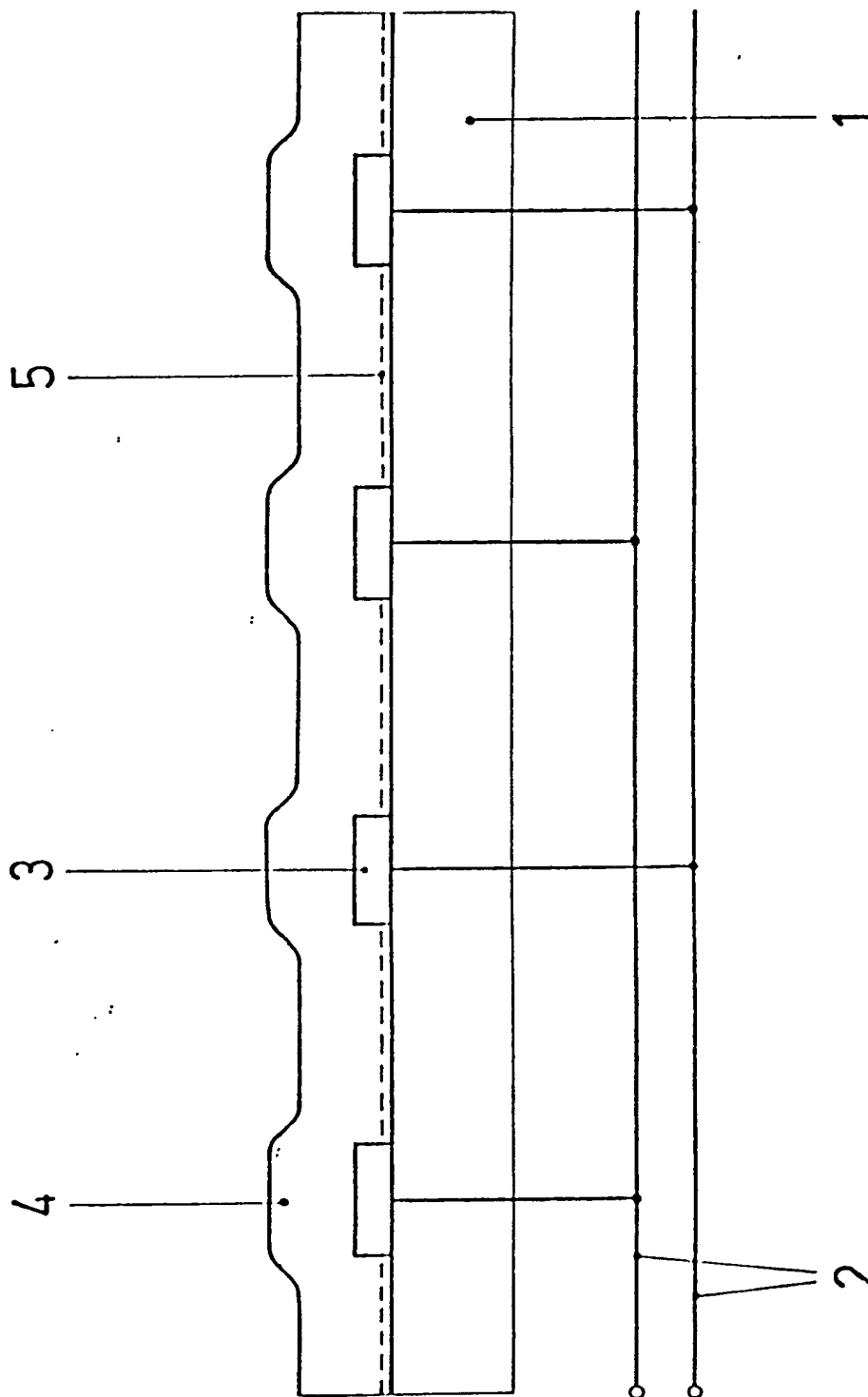


FIG. 2